

B3

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/66685 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00,**
3/39

NEUMANN, Matthias [DE/DE]; Birkenhof 17, 40225
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/02220**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2001 (28.02.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 11 273.0 8. März 2000 (08.03.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE];** Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RIEBE, Hans-Jür-
gen [DE/DE];** Spreestr. 40, 42697 Solingen (DE).

(54) Title: NON-LIQUID WASHING AGENTS HAVING LIQUID BLEACH ACTIVATORS

(54) Bezeichnung: NICHT FLÜSSIGWASCHMITTEL MIT FLÜSSIGEN BLEICHAKTIVATOREN

(57) Abstract: The invention relates to non-liquid washing and cleaning agents which contain bleach activators and which exhibit a good stability in storage and sedimentation stability when liquid bleach activators are used. By using liquid bleach activators, both the use of other organic solvents can be reduced, and the formation of structured pseudoplastic or thixotropic liquid matrices can be attained.

(57) Zusammenfassung: Nichtwässrige flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die Bleichaktivatoren enthalten, weisen eine gute Lager- und Sedimentationsstabilität auf, wenn flüssige Bleichaktivatoren eingesetzt werden. Durch Einsatz flüssiger Bleichaktivatoren kann sowohl der Einsatz sonstiger organischer Lösungsmittel reduziert werden als auch der Aufbau strukturierter, pseudoplastischer bzw. thixotroper Flüssigmatrices erreicht werden.

WO 01/66685 A1

NICHT FLÜSSIGWASCHMITTEL MIT FLÜSSIGEN BLEICHAKTIVATOREN

Die vorliegende Erfindung betrifft nichtwäßrige, flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die nichtionische(s) Tensid(e) und/oder anionische(s) Tensid(e) sowie flüssige Bleichmittelaktivatoren enthalten und eine gute Lager- und Sedimentationsstabilität aufweisen.

Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel sind aufgrund ihrer staubfreien Anwendbarkeit, ihrer einfachen Dosierbarkeit und der im allgemeinen besseren und schnelleren Löslichkeit vom Verbraucher gefragt. Problematisch ist bei flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen jedoch die Stabilität der eingesetzten Komponenten in Bezug auf Sedimentation und Zersetzung. So ist es nahezu unmöglich, in wäßrige Mittel ein Bleichmittel-System einzuarbeiten, da die Bleichmittel aufgrund von Hydrolyseerscheinungen stetig an Aktivität verlieren und die Mittel somit verringerte Waschleistungen an bleichbaren Ansammlungen zeigen. Aber auch die Einarbeitung von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren in nichtwäßrige, flüssige, Wasch- oder Reinigungsmittel ist problematisch. So kommt es vielfach zur Sedimentation dispergierter Feststoffpartikel wie beispielsweise fester Bleichmittel bzw. Bleichmittelaktivatoren.

Im Stand der Technik existieren mehrere Lösungsvorschläge zur Erhöhung der Lager- und Sedimentationsstabilität von Bleichmittel- und Bleichaktivator-haltigen nichtwäßrigen Flüssigwaschmitteln, wobei es sich zumeist um den Einsatz bestimmter Lösungsmittelhaltiger Verdickungssysteme zum Aufbau strukturierter Flüssigmatrices handelt. So schlägt die WO 96/10072 ein Verfahren zur Herstellung nichtwäßriger bleichmittelhaltiger Flüssigwaschmittel vor, die eine hohe chemische und physikalische Stabilität sowie herausragende Wasch- und Bleichergebnisse aufweisen, indem man Waschmittelkomponenten feiner Korngröße in einer nichtwäßrigen Flüssigkeitsmatrix aus Alkoholethoxylaten suspendiert.

Die WO 98/00510 beschreibt eine nichtwäßrige Flüssigwaschmittelzusammensetzung mit Bleichmitteln und pulverförmigen Bleichmittelaktivatoren, die durch Zusatz von

Polycarboxylaten und Lösungsmitteln, wie Butoxy-propoxy-propanol (BPP) in die Tensidphase dispergiert werden.

Die DE 41 31 906 A1 beschreibt ein nichtwäßriges, flüssiges bis pastenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend 5 bis 20 Gew.-% hydratisierten Zeolith A, 50 bis 80 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, 5 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 6 Gew.-% Bleichaktivator sowie bis zu 6 Gew.-% eines Komplexmierungsmittels für Schwermetalle.

Die DE 40 24 531 A1 beschreibt wasserfreie Bleichmittel-haltige Flüssigwaschmittel mit nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei die Flüssigmatrix Lösungsmittel enthält und vorzugsweise N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin als Bleichaktivator eingesetzt wird.

Die im Stand der Technik beschriebenen Maßnahmen zur Stabilisierung von Feststoffpartikeln in nichtwäßrigen flüssigen Mitteln sind vielfach an den Einsatz von Verdickungsmitteln und teuren, nicht waschaktiven Lösungsmitteln gebunden. Außerdem führt die Einarbeitung fester Bleichmittelaktivatoren zu unerwünschten Viskositätsveränderungen der tensidhaltigen Flüssigmatrices.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein stabiles, flüssiges, nichtwäßriges Mittel zum Waschen oder Reinigen bereitzustellen, welches eine gute Lager- beziehungsweise Sedimentationsstabilität aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt durch Einsatz flüssiger Bleichmittelaktivatoren in eine nichtwäßrige Waschmittelformulierung.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein nichtwäßriges, flüssiges Mittel zum Waschen oder Reinigen, welches Bleichmittelaktivator(en), nichtionische(s) Tensid(e) und/oder anionische(s) Tensid(e) enthält, wobei sämtliche Bleichmittelaktivatoren in flüssiger Form vorliegen.

Unter dem Begriff "nichtwäßrig" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel zu verstehen, die nur geringe Mengen an freiem, also nicht als Kristallwasser oder in sonstiger Weise gebundenem, Wasser enthalten. Da selbst nichtwäßrige Lösungsmittel und Rohstoffe (insbesondere solche technischer Qualitäten) gewisse Wassergehalte aufweisen, sind vollkommen wasserfreie Mittel im industriellen Maßstab nur mit großem Aufwand und hohen Kosten herstellbar. In den "nichtwäßrigen" Mitteln der vorliegenden Erfindung können somit geringe Mengen an freiem Wasser enthalten sein, die unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel, liegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Einsatz flüssiger Bleichmittel-aktivatoren in nichtwäßrigen Waschmitteln die Ausbildung einer strukturierten Flüssigmatrix möglich ist, in welche Feststoffpartikel lager- und sedimentationsstabil eingearbeitet werden können.

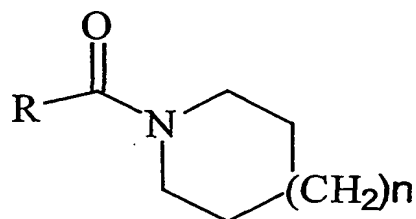
Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel können sowohl thixotroper, pseudoplastischer als auch strukturviskoser Natur sein. Pseudoplastische Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Viskosität mit Erhöhung der Schergeschwindigkeit abnimmt. Thixotrope Flüssigkeiten besitzen eine Viskosität, die ebenfalls von der Schergeschwindigkeit abhängig ist. Mit zunehmender Scherrate nimmt die Viskosität ab und bei anschließender Abnahme der Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität zwar wieder zu, dieser Vorgang ist jedoch zeitabhängig und erreicht unter Umständen erst viel später wieder die Werte, die den gleichen Schergeschwindigkeiten vor dem Scheren entsprachen. Strukturviskose Flüssigkeiten sind formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeiten und/oder Gasen reiche disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, die zumeist aus einem festen, kolloid zerteilten Stoff und einer Flüssigkeit als Dispersionsmittel bestehen. Dabei ist die feste Substanz kohärent, daß heißt sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten (Haftpunkte) aneinanderhaften. Im Rahmen dieser Erfindung sind thixotrope und pseudoplastische Flüssigkeiten besonders bevorzugt, da diese bei Lagerung und Transport, wo niedrige bis geringe Scherkräfte wirken, höherviskos sind und bei Gebrauch oder Verarbeitung, wo höhere Scherkräfte wirken, weniger viskos und somit gut gießfähig und verarbeitbar sind.

Die flüssigen Bleichmittelaktivatoren sind wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Mittel. Der Einsatz flüssiger Bleichmittelaktivatoren führt in Bleichmittel-haltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter zu einer verbesserten Bleichwirkung. Ein weiterer Vorteil der Verwendung flüssiger Bleichaktivatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln ist, daß vorzugsweise die Einbringung sonstiger organischer Lösungsmittel reduziert oder sogar auf sie verzichtet werden kann, d. h. es können dem Verbraucher lösungsmittelfreie Flüssigwaschmittel zur Verfügung gestellt werden.

Unter dem Begriff „lösungsmittelfrei“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel zu verstehen, die herstellungsbedingt nur geringe Mengen oder Spuren von üblicherweise eingesetzten, organischen Lösungsmitteln wie Alkohole, Carbonsäureester, Ketone und Ether wie beispielsweise Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, Butoxy-propoxy-propanol (BPP), 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel enthalten. In den bevorzugten „lösungsmittelfreien“ Mitteln der vorliegenden Erfindung können geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten sein, die unter 1 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,5 Gew.-% und insbesondere unter 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, liegen.

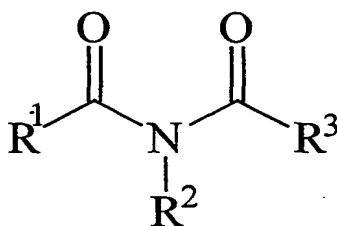
Beispiele für Bleichaktivatoren sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen. Für die vorliegende Erfindung eignen sich alle flüssigen

Bleichaktivatoren, vorzugsweise Acyllactam-Bleichaktivatoren mit nachstehender Formel,



wobei $R = C_1-C_{11}$ linear und verzweigtes Alkyl; $n = 0$ bis 4, vorzugsweise 1 (Valerolactam) und 2 (Caprolactam).

Eine weitere Klasse bevorzugter flüssiger Bleichaktivatoren sind die flüssigen Imid-Bleichaktivatoren der nachstehenden Formel,



wobei $R^1 = C_7-C_{13}$ linear oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkyl, vorzugsweise $R^1 = C_7-C_9$ lineares Alkyl; $R^2 = C_1-C_2$ Alkyl, vorzugsweise Methyl und $R^3 = C_1-C_2$ Alkyl, vorzugsweise Methyl.

Weiterhin geeignet sind flüssige Carbonsäureanhydride sowie deren Derivate, Isoproenylacetat, und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten besonders bevorzugt die flüssigen Bleichaktivatoren Glycerintriacetat (Triacetin® ex Bayer), Triethylacetylcitrat (TEAC), Tributylacetylcitrat und Ethylenglycoldiacetat sowie beliebige Mischungen hiervon.

Die flüssigen Bleichmittelaktivatoren können in variierenden Mengen in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden. Bevorzugt beträgt der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an flüssigen Bleichmittelaktivatoren 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders vorzugsweise 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

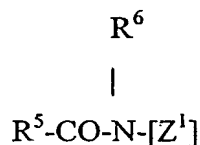
Als weiteren wichtigen Bestandteil können die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole und Amine mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol bzw. Amin eingesetzt, in denen der Alkohol- bzw. Aminrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate und Fettaminethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen bzw. Aminen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R^4O(G)_x$ eingesetzt werden, in der R^4 einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

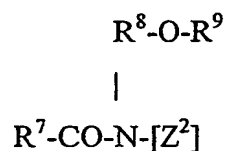
Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehenden Formel,



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z^1]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der folgenden Formel,



in der R^7 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^8 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^9 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und $[\text{Z}^2]$ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

$[\text{Z}^2]$ wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Ebenso einsetzbar sind Ethercarbonsäuren bzw. Ethercarbonsäureester der Formel $\text{R}^{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$, wobei R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für H, lineares und/oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl mit 1 bis 26 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 steht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind nichtwäßrige, flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside, insbesondere aus der Gruppe Ethercarbonsäuren, Ethercarbonsäureester, der alkoxylierten, vorzugsweise

ethoxylierten oder ethoxylierten und propoxylierten, Alkohole und/oder Carbonsäuren mit 8 bis 28, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, enthalten.

Zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mittel anionische Tenside enthalten. Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefelttrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf

der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische, aber auch Salze von ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Oleate.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder

Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die erfindungsgemäßen Mittel können anionische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Mittel zum Waschen oder Reinigen können außerdem vorzugsweise ein oder mehrere dispergierte Bleichmittel enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Percarbamid, die Citratperhydrate, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Mittel zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt. Werden die Mittel insbesondere für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, eingesetzt, so können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden. Die Bleichmittel sind

selbstverständlich auch in beliebigen Mischungen einsetzbar. Die Bleichmittel können gegebenenfalls ge-coated sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Die Menge an Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt üblicherweise zwischen 0,1 Gew.-% und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Zusätzlich zu den genannten Stoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, beispielsweise aus der Gruppe der Gerüststoffe, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Antioxidantien, UV-Absorber, Komplexbildner und Antistatika.

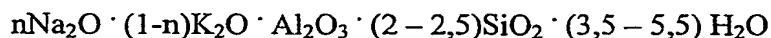
Neben den tensidischen Bestandteilen und dem flüssigen Bleichmittelaktivator können die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Mittel Gerüststoffe enthalten. Es können dabei alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche

löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten

vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Die Zeolithe können auch als übertrocknete Zeolithe mit geringeren Wassergehalten eingesetzt werden und eignen sich dann aufgrund ihrer Hygroskopizität zur Entfernung unerwünschter Restspuren an freiem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Als Cobuilder brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die selbstverständlich auch der Viskositätsregulation dienen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Werts von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere einsetzbare Säuerungsmittel sind bekannte pH-Regulatoren wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfat.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g / mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2 000 bis 20 000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2 000 bis 10 000 g / mol, und besonders bevorzugt von 3 000 bis 5 000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignete Polymere können auch Substanzen umfassen, die teilweise oder vollständig aus Einheiten aus Vinylalkohol oder dessen Derivaten bestehen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2 000 bis 70 000 g / mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g / mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g / mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als wäßrige Lösung oder vorzugsweise als Pulver eingesetzt werden.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-0 727 448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinyl-

alkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen. Weiterhin eignen sich Polyvinylpyrrolidone, Polyaminderivate wie quaternisierte und/oder ethoxylierte Hexamethyldiamine. Bevorzugt einsetzbar sind auch Rizinusölderivate, wie sie beispielsweise kommerziell von der Firma Rheox als Thixatrol® ST erhältlich sind.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Geeignet als organische Buildersubstanzen sind außerdem Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP-A-93/339 896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Gerüststoffen beträgt üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugte nichtwäßrige flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Gerüststoffe wasserlösliche Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Oligo- und Polycarboxylate, der Carbonate und der kristallinen und/oder amorphen Silikate. Unter diesen Verbindungen haben sich die Salze

der Citronensäure als besonders geeignet erwiesen, wobei die Alkali- und hierunter insbesondere die Natriumsalze bevorzugt sind.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können als Formkörper an Trägerstoffe adsorbiert oder gecoated eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme, die empfindlich gegen Schwermetallionen sind, kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 2 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nicht-ionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls.

Weitere geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-

glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die nichtwäßrigen Waschmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse oder radikalische Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Andere

Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C₁₋₁₈-Alkanolen, insbesondere C₁₀₋₁₈-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure. Eine große Zahl an Beispielen für solche Antioxidationsmittel ist in der DE 196 16 570 (BASF AG) zusammengefaßt – die dort genannten Antioxidantien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Flüssigwaschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den Formulierungen beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der waschaktiven Formulierungen durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome

aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Die Mittel können UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit des sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxy-

benzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)-decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze. Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Dimethicone in Frage. Vorzugsweise

wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Inhaltsstoffe waschaktiver Formulierungen zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten flüssigen nichtwäßrigen Mitteln in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch Vermischen der Inhaltsstoffe in Rührkesseln. Sofern es für ein bestimmtes Endprodukt gewünscht ist, können die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Feststoffe durch einen Naßmahlschritt weiter zerkleinert werden, um die Separationsstabilität der Mittel weiter zu erhöhen. Für solche dem Fachmann geläufigen Operationen eignen sich beispielsweise Kolloidmühlen, Walzenstühle oder Ringspalt- bzw. Rührwerk-Kugelmühlen. Die Zugabe der erfindungsgemäß einzusetzenden flüssigen Bleichmittelaktivatoren kann dabei an jeder Stelle in einem solchen üblichen Herstellprozeß erfolgen. Üblicherweise werden die gegebenenfalls vorhandenen Bleichmittel und die Bleichaktivatoren nicht gemeinsam vor dem Mahlen in die Mittel inkorporiert, da der innige Kontakt der Stoffe beim Mahlen die Zersetzung fördern kann.

Die nichtwäßrigen, flüssigen Mittel der vorliegenden Erfindung können innerhalb eines breiten Viskositätsbereiches hergestellt werden. So sind je nach Verwendung geeigneter Gerüststoffe nicht nur dünnflüssige und leichtbewegliche erfindungsgemäße Mittel herstellbar, sondern auch dickflüssige bis pastöse Mittel mit höheren Viskositäten. Die Konsistenz der pastenförmigen Mittel kann auch streich- bzw. schneidfähig sein – auch in solchen Mitteln führt der Einsatz flüssiger Bleichmittelaktivatoren zu den erfindungsgemäßen Effekten.

Bevorzugte Viskositätsbereiche (Brookfield RTV, 20°C, Spindel Nr. 2, 50 U/min.) der erfindungsgemäßen Mittel liegen zwischen 20 und 50000 mPas, bevorzugt zwischen 200 und 10.000 mPas und insbesondere zwischen 500 und 5000 mPas.

Beispiele

Beispiele für erfindungsgemäße Mittel E1 und E2 sowie Vergleichsrezepturen V1 und V2 befinden sich in Tabelle 1:

Alle Angaben werden in Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel, angegeben.

Tabelle 1:

	E1	E2	V1	V2
Genapol® UD-080	59,70	---	59,70	---
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	---	59,70	---	59,70
ABS-Pulver (90 %-ig)	23,88	23,88	23,88	23,88
Dowanol® DPM	---	---	7,46	7,46
Perborat-Monohydrat	2,99	2,99	2,99	2,99
Triacetin®	7,46	7,46	---	---
Salze	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Genapol® UD-080 (Undecanol mit 8 EO ex Clariant)

ABS-Pulver (C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat)

Dowanol® DPM (Dipropylenglykolmonomethylether ex Dow)

Triacetin® (Glycerintriacetat)

Die Untersuchung der Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (Tabelle 2) zeigt, daß die erfindungsgemäßen Mittel ein deutlich ausgeprägteres Thixotropieverhalten zeigten als die Vergleichsrezepturen V1 und V2.

Die Viskositäten wurden bei 20 °C mit der Spindel Nr. 2 auf einem Brookfield RVT gemessen und in mPas angegeben.

Tabelle 2:

	20 Upm	10 Upm	5 Upm	2,5 Upm	1 Upm	0,5 Upm
E1	448	492	560	672	960	1280
E2	715	764	848	960	1240	1600
V1	306	348	408	496	680	880
V2	400	440	504	592	760	960

Weitere Zusammensetzungen erfindungsgemäßer Mittel sind in Tabelle 3 angegeben. Die dort angegebenen Zahlenwerte sind Gewichtsprozentangaben und beziehen sich jeweils auf das gesamte Mittel.

	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
ABS Pulver (90 %ig)	15,5	17,7	21,4	17,7	21,4	17,5	20,0	17,5	17,5	17,5	17,5
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	27,6	--	38,1	--	37,9	3,7	34,4	3,7	3,7	3,7	5,2
Genapol® UD-080	--	31,5	--	31,5	--	28,0	--	27,65	28,0	28,0	25,0
Triethylacetylcitrat	22,1	23,7	--	21,0	--	20,0	--	20,0	20,0	20,0	21,5
Triacetin	--	--	28,6	--	27,9	--	25,9	--	--	--	--
Perborat-Monohydrat	19,3	18,9	--	21,5	--	21,5	--	21,5	--	--	18,24
Soda	--	--	--	--	--	--	--	--	21,5	--	--
Schichtsilikat	6,9	--	9,5	--	10,0	--	10,0	--	--	21,5	--
Sokalan CP 5 Pulver	5,5	4,7	--	4,7	--	5,8	5,9	6,2	5,85	5,85	5,8
Komplexbildner	1,1	1,2	--	1,2	--	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2
Optischer Aufheller	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,1
Parfüm	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,2
Entschäumer	0,3	0,2	--	0,5	0,36	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Protease	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,0
Amylase	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,0
Salze aus ABS-Pulver	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Sokalan CP 5 Pulver (Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Natrium-Salz (30:70))

Patentansprüche

1. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend nichtionische(s) Tensid(e) und/oder anionische(s) Tensid(e) und Bleichaktivator(en), **dadurch gekennzeichnet**, daß sämtliche in den Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren in flüssiger Form vorliegen.
2. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel Bleichaktivator(en) in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
3. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel als Bleichaktivator(en) Glycerintriacetat, Triethylacetylцитrat, Tributylacetylцитrat, Ethylenglycoldiacetat oder Mischungen hieraus enthalten.
4. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel nichtionisches Tensid in Mengen von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
5. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel anionische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
6. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate enthalten.

7. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel in der nichtwäßrigen Phase dispergierte Bleichmittel enthalten.
8. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel Bleichmittel in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
9. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel als Bleichmittel Natriumperborat, Percarbamid, Citratperhydrat und/oder Natriumpercarbonat, sowie Mischungen hieraus, enthalten.
10. Nichtwäßriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel keine sonstigen organischen Lösungsmittel enthalten.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 22412 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 11 November 1993 (1993-11-11) example 1	1-10
X	GB 2 237 285 A (UNILEVER PLC) 1 May 1991 (1991-05-01) examples 1-8	1-10
X	US 5 378 387 A (HOUGHTON MARK P ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) examples	1-10
X	EP 0 738 778 A (PROCTER & GAMBLE) 23 October 1996 (1996-10-23) page 9, line 23-25; example II	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2001

Date of mailing of the international search report

17/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pentek, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 40 40 654 A (HENKEL KGAA) 25 June 1992 (1992-06-25) page 4, line 67 -page 5, line 6	1-10

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9322412	A	11-11-1993	AU 4041093 A EP 0672098 A ZA 9303069 A	29-11-1993 20-09-1995 30-10-1994
GB 2237285	A	01-05-1991	NONE	
US 5378387	A	03-01-1995	AU 4320193 A WO 9324603 A PL 302316 A	30-12-1993 09-12-1993 25-07-1994
EP 0738778	A	23-10-1996	CA 2216937 A JP 11503789 T WO 9633254 A	24-10-1996 30-03-1999 24-10-1996
DE 4040654	A	25-06-1992	AT 138974 T DE 59107903 D WO 9211349 A EP 0563083 A ES 2088125 T JP 6503111 T	15-06-1996 11-07-1996 09-07-1992 06-10-1993 01-08-1996 07-04-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 22412 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 11. November 1993 (1993-11-11) Beispiel 1	1-10
X	GB 2 237 285 A (UNILEVER PLC) 1. Mai 1991 (1991-05-01) Beispiele 1-8	1-10
X	US 5 378 387 A (HOUGHTON MARK P ET AL) 3. Januar 1995 (1995-01-03) Beispiele	1-10
X	EP 0 738 778 A (PROCTER & GAMBLE) 23. Oktober 1996 (1996-10-23) Seite 9, Zeile 23-25; Beispiel II	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pentek, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr.-Anspruch Nr.
X	DE 40 40 654 A (HENKEL KGAA) 25. Juni 1992 (1992-06-25) Seite 4, Zeile 67 -Seite 5, Zeile 6 -----	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9322412 A	11-11-1993	AU 4041093 A EP 0672098 A ZA 9303069 A	29-11-1993 20-09-1995 30-10-1994
GB 2237285 A	01-05-1991	KEINE	
US 5378387 A	03-01-1995	AU 4320193 A WO 9324603 A PL 302316 A	30-12-1993 09-12-1993 25-07-1994
EP 0738778 A	23-10-1996	CA 2216937 A JP 11503789 T WO 9633254 A	24-10-1996 30-03-1999 24-10-1996
DE 4040654 A	25-06-1992	AT 138974 T DE 59107903 D WO 9211349 A EP 0563083 A ES 2088125 T JP 6503111 T	15-06-1996 11-07-1996 09-07-1992 06-10-1993 01-08-1996 07-04-1994